

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN  
AN 2001-401725 [43] WPIDS  
DNC C2001-122638

TI Producing denatured polar ethylene resin used as films or sheets, using organic peroxide generating radicals.

DC A17 A25

PA (MITU) MITSUBISHI CHEM CORP

CYC 1

PI JP 2001122931 A 20010508 (200143)\* 7p <--

ADT JP 2001122931 A JP 1999-308476 19991029

PRAI JP 1999-308476 19991029

AN 2001-401725 [43] WPIDS

AB JP2001122931 A UPAB: 20010801

NOVELTY - A new method of producing denatured ethylene resin comprises fusing and kneading a mixture of a source ethylene resin, an alpha, beta-unsaturated carboxylic acid ester having polar groups, and an aromatic vinyl compound in the presence of a radical generating chemical of a specific organic peroxide.

DETAILED DESCRIPTION - A new method of producing denatured ethylene resin comprises fusing and kneading a mixture of a source ethylene resin, an alpha, beta-unsaturated carboxylic acid ester having polar groups, and an aromatic vinyl compound in the presence of a radical generating chemical of a specific organic peroxide. The peroxide provides a n-pentadecane cross-linking degree of 20-35 % and a one minute half-life temperature of 145-160 deg. C.

USE - For producing denatured polar ethylene resin. The resin is used as a base material for films or sheet.

ADVANTAGE - Polar groups are effectively incorporated into ethylene resin. Cross-linking reaction of ethylene resin can be also regulated.

Denatured ethylene resin with reduced fish-eyes is provided.

Dwg.0/0

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-122931

(P2001-122931A)

(43)公開日 平成13年5月8日(2001.5.8)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 08 F 255/02

4/32

// (C 08 F 255/02

220:26

220:10

識別記号

F I

C 08 F 255/02

4/32

(C 08 F 255/02

220:26

220:10

テマコード(参考)

4 J 0 1 5

4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-308476

(22)出願日

平成11年10月29日(1999.10.29)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 松久 恵子

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曜司

F ターム(参考) 4J015 BA03

4J026 AA12 AC01 AC07 BA04 BA05

BA06 BA29 BA30 BA50 BB03

BB10 DB05 DB15 GA02 GA06

(54)【発明の名称】 変性エチレン系樹脂の製造方法

(57)【要約】

【課題】 フィルムやシートの基材として好適な、極性を有する変性エチレン系樹脂を効率的にかつ良好な品質で製造する方法の提供。

【解決手段】 エチレン系樹脂、極性基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル、及び芳香族ビニル化合物をラジカル発生剤の存在下で溶融混練して変性エチレン系樹脂を製造するに際して、ラジカル発生剤としてn-ペンタデカンの架橋効率が20～35%で、かつ1分間半減期温度が145～160℃の有機過酸化物を用いる変性エチレン系樹脂の製造方法。

(2)

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン系樹脂、極性基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル、及び芳香族ビニル化合物をラジカル発生剤の存在下で溶融混練して変性エチレン系樹脂を製造するに際して、ラジカル発生剤としてn-ペントデカンの架橋効率が20～35%で、かつ1分間半減期温度が145～160℃の有機過酸化物を用いることを特徴とする変性エチレン系樹脂の製造方法。

【請求項2】 極性基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルの極性基が末端に炭化水素基を有するポリアルキレンオキサイド残基である請求項1に記載の変性エチレン系樹脂の製造方法。

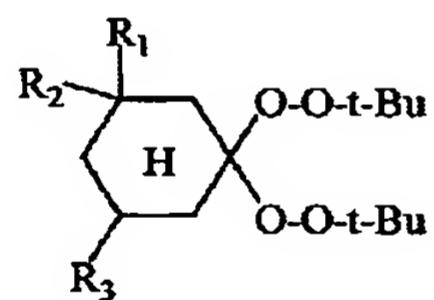
【請求項3】 脂肪族アルコールの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルを共存させる請求項1又は2に記載の変性エチレン系樹脂の製造方法。

【請求項4】 溶融混練を二軸押出機を用いて行う請求項1～3のいずれか1項に記載の変性エチレン系樹脂の製造方法。

【請求項5】 エチレン系樹脂100重量部あたりラジカル発生剤を0.005～10重量部使用する請求項1～4のいずれか1項に記載の変性エチレン系樹脂の製造方法。

【請求項6】 ラジカル発生剤が下記の構造を有する有機過酸化物である請求項1～5のいずれか1項に記載の変性エチレン系樹脂の製造方法。

## 【化1】



式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立にメチル基または水素原子を示し、また「t-Bu」はtert-ブチル基を示す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フィルムやシートの基材として好適な極性を有する変性エチレン系樹脂を効率的にかつ良好な品質で製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のエチレン系樹脂は、成形性、機械的強度、透明性、耐薬品性等に優れ、フィルム、シート等として、包装用資材、農業用資材等に広く用いられている。しかし、エチレン系樹脂は無極性であるため、極性物質との親和性に乏しく、接着性、塗装性、印刷性、帯電防止性及び水滴防止性等の諸性質が劣っているという問題がある。このような問題を解決する手段として、エチレン系樹脂と目的とする性質を発現するのに必要な極性基を持

つラジカル重合性单量体をラジカル発生剤の存在下で溶融混練する方法等によってグラフト反応させ、エチレン系樹脂に極性基を導入する方法が用いられている。このような目的に使用するラジカル重合性单量体としては、アクリル酸やメタクリル酸（以下まとめて「(メタ)アクリル酸」と記す）のエステルが多く用いられている。

【0003】 しかしながら、このような一般的なラジカル発生剤を用いる方法では、エチレン系樹脂の架橋反応が同時に進行してゲル分が生成し、フィルムとして使用する場合にはフィッシュアイ等の外観不良を起こすことがある。ラジカル重合性单量体のグラフト反応とエチレン系樹脂の架橋反応は並行して発生するので、グラフト率の向上とフィッシュアイの削減の両立が難しい。即ち、フィッシュアイを削減するためにラジカル発生剤を減量すると、グラフト反応終了後にも未反応单量体やその低重合体のオリゴマーなどが多く存在することになり、成形した場合の性能が劣るだけでなく、成形時に発泡したり、臭気を発したりするといった問題も生じる。これを防ぐための方法として、特開平9-278956号公報には無水マレイン酸によるグラフト変性の際に、特定の有機過酸化物をラジカル発生剤として用いることにより反応率を向上させ、未反応の無水マレイン酸を減少させる方法が開示されているが、ここで用いられる樹脂は主にプロピレン系樹脂であり、架橋しやすいエチレン系樹脂にそのまま適用することは困難である。また、特開平7-258334号公報にはポリエチレンに特定の有機過酸化物を加え、固相で反応を行った後に溶融混練することによって溶融張力を高くする方法が開示されているが、グラフト反応に関する有効な知見を与えるものではなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の現状に鑑み、フィルムやシートの基材として優れ、かつフィッシュアイ等の外観不良や成形時のトラブルがない優れた変性エチレン系樹脂を効率よく製造する方法を提供することを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の問題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、エチレン系樹脂を極性基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル及び芳香族ビニル化合物の共存下に溶融混練して変性するに際して、特定の有機過酸化物を使用することにより、優れた変性エチレン系樹脂を得ることができることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の要旨は、エチレン系樹脂、極性基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル、及び芳香族ビニル化合物をラジカル発生剤の存在下で溶融混練して変性エチレン系樹脂を製造するに際して、ラジカル発生剤としてn-ペントデカンの架橋効率が20～35%で、かつ1分間半減期温度が145～160℃の有機過酸化物を用いることを特徴とす

(3)

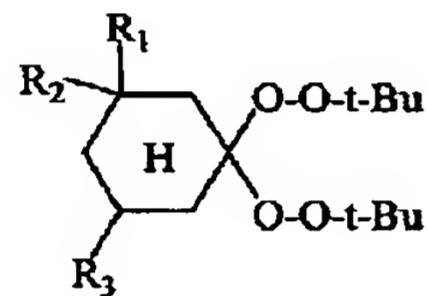
3

る変性エチレン系樹脂の製造方法、に存している。

【0006】また、本発明の要旨は、極性基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルの極性基が末端に炭化水素基を有するポリアルキレンオキサイド残基である上記の変性エチレン系樹脂の製造方法、及び上記の成分に加えて脂肪族アルコールの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルを共存させる変性エチレン系樹脂の製造方法にも存している。本発明の他の要旨は、溶融混練を二軸押出機を用いて行う上記の変性エチレン系樹脂の製造方法、エチレン系樹脂100重量部あたりラジカル発生剤を0.005~10重量部使用する上記の変性エチレン系樹脂の製造方法、及びラジカル発生剤が下記の構造を有する有機過酸化物である上記の変性エチレン系樹脂の製造方法にも存している。

【0007】

【化2】



【0008】式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、及び $R_3$ は、それぞれ独立にメチル基または水素原子を示し、また「t-Bu」はtert-ブチル基を示す。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

(1) 変性エチレン系樹脂の原材料

#### エチレン系樹脂

本発明において使用するエチレン系樹脂としては、例えば分岐状又は直鎖状の、低密度・中密度・高密度ポリエチレン等のエチレン単独重合体、エチレンを主成分とする、エチレンとプロピレン、1-ブテン、3-メチル1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル1-ペンテン、4-メチル1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、酢酸ビニル等のビニルエステルとの共重合体、(メタ)アクリル酸又はそのエステル等との共重合体等が挙げられる。これらの中でも、エチレンの単独重合体及びエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が好ましく、特に密度が0.935 g/cm<sup>3</sup>以下のものが好ましい。また、共重合体を用いる場合は、他の単量体の含有量が1~30重量%のものが好ましい。

#### 【0010】極性基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル

本発明方法において用いられる、極性基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル中の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸残基としては、例えば、(メタ)アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸の残基やマレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸の残基等が挙げられる。中でもアク

(3)

4

リル酸及びメタクリル酸の残基が好ましい。なおジカルボン酸の残基の場合、そのエステル結合の数はモノエステル及びジエステルのどちらでもよい。このエステル中のアルコール残基としては、変性の目的に応じてその構造を選べばよく、例えば、酸基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、オキサゾリン基等のような官能基を含むものの他、ポリアルキレンオキサイドやポリスチレン等の重合体部分を含むものや、例えば紫外線吸収能等の特定の機能を有する残基等も用いられる。

【0011】特にポリアルキレンオキサイド基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルを用いると、エチレン系樹脂に不十分とされる親水性の付与に有効であるので好ましい。ここで用いることができるポリアルキレンオキサイド残基としては、ポリメチレンオキサイド、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリブチレンオキサイド等が挙げられる。このポリアルキレンオキサイド残基の平均重合度は通常2~100、好ましくは2~50、さらに好ましくは3~30である。平均重合度が2未満では十分な親水性を与えることができず、帯電防止性や表面の濡れ性が不十分となりやすい。一方、平均重合度が100を超える場合は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルとエチレン系樹脂との混和性が悪化し、グラフト反応性が低下して、変性樹脂の性能が不十分となりやすい。上記で用いるポリアルキレンオキサイド残基の末端構造については特に限定されるものではないが、成形体の透明性等を考慮すると、末端に炭化水素基を有するものが好ましい。この炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、及び環状の脂肪族又は芳香族炭化水素基が例示できる。

#### 【0012】芳香族ビニル化合物

本発明方法において使用される芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メトキシスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ニトロスチレン、クロルメチルスチレン、シアノスチレン、tert-ブチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられ、中でもスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレンが好ましい。これらの芳香族ビニル化合物は単独で又は2種以上を併用して用いることができる。芳香族ビニル化合物を用いないと、グラフト反応性が低下し、変性エチレン系樹脂として性能が劣るものしか得られない他、フィルム等にした場合の透明性にも悪影響を及ぼす。

#### 【0013】脂肪族アルコールの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル

本発明方法においてはエチレン系樹脂のグラフト反応による変性の際に、極性基を持つ $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル、及び芳香族ビニル化合物に加えて、脂肪族アルコールの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルを併用することが好ましい。特に、極性基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不

(4)

5

飽和カルボン酸エステルとしてポリアルキレンオキサイド残基を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルを使用する場合には、グラフト効率を向上する効果が大きいので好ましい。これは、ポリアルキレンオキサイド残基を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルが、一般に親水性が高く粘度が高いため、溶融状態ではエチレン系樹脂との相分離を起こしやすく、グラフト反応性が低下したり、混練機の内壁面で単独重合してフィッシュアイの原因となることが多いので、脂肪族アルコールの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルを併用して、エチレン系樹脂と前記エステルとの相溶性を高めることによりそのような悪影響を防止できるからである。

【0014】この脂肪族アルコールの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル中の不飽和カルボン酸残基としては、前記と同様に(メタ)アクリル酸等のモノカルボン酸残基、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸残基が挙げられる。中でもアクリル酸及びメタクリル酸残基が好ましい。このエステル中の脂肪族アルコール残基としては、炭素原子数が1~25の直鎖状、分岐状又は環状の脂肪族炭化水素基が好ましく、また不飽和結合を含むものでもよい。なお、脂肪族アルコールの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルとしては、一種類を用いても、また二種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0015】(2) ラジカル発生剤

本発明方法において用いられるラジカル発生剤は、n-ペンタデカンの架橋効率が20~35%、1分間半減期温度が145~160°Cであることが必要である。ここで1分間半減期温度とは、有機過酸化物が1分間経過後に初期量の1/2になるような温度のことを言う。なお、本発明において、架橋効率とは下記式で定義され、その測定方法は以下の通りである。ヘリウム雰囲気下でn-ペンタデカン中に有機過酸化物を溶解した後、その15分半減期温度において3時間保持し、有機過酸化物を分解させる。このとき生成したn-ペンタデカンの二量体のモル数(D)を測定し、用いた有機過酸化物のモル数(M)から、下式によって架橋効率(ε、単位：%)を算出する。

#### 【0016】

##### 【数1】

$$\text{架橋効率} (\varepsilon) = D/M \times 100 \quad (\%)$$

【0017】一般にジアルキルパーオキサイド、パーオキシカーボネート類は30以上の値を示し、ハイドロパーオキサイドやアゾ化合物などはほぼ0である。前記の条件を満たすような有機過酸化物としては、パーオキシケタール類やパーオキシエステル類の一部が該当するが。このうち特に好ましいのは二重結合への反応性が優れ、かつ架橋・ゲル化の原因となるエチレン系樹脂の水素引き抜き性があまり高くないパーオキシケタール類で、更に好ましいのは、分解時に生成するアルコキシラジカルとしてtert-ブチロラジカルを含むものであ

(4)

6

る。

#### 【0018】(3) 各成分の配合量

本発明方法を実施するための各成分の配合量を説明する。極性基を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルは、エチレン系樹脂100重量部に対して、通常0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部の範囲を用いる。この使用量が0.1重量部未満では変性後の樹脂に、所望の性能を十分付与することができず、一方30重量部を超えて用いると、未反応のまま残留するエステルが多くなり臭気の原因となったり、単独重合に起因するフィッシュアイが生成したりする。なお、後述の脂肪族アルコールの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルを使用する場合には、極性基を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル使用量は、エチレン系樹脂100重量部に対して0.1~20重量部の範囲内とするのが好ましい。

【0019】ラジカル発生剤は、エチレン系樹脂100重量部に対して、0.005~10重量部、好ましくは0.02~5重量部、さらに好ましくは0.05~1重量部の範囲で用いるのがよい。使用量が0.005重量部未満では、極性基を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルによるエチレン系樹脂へのグラフト反応が十分進行せず、本発明の目的を達成できない。一方10重量部を超えて用いた場合はエチレン系樹脂の架橋等が顕著となり好ましくない。また、スチレン等の芳香族ビニル化合物の使用量は、エチレン系樹脂100重量部に対して0.01~30重量部、好ましくは0.1~20重量部の範囲とするのが好適である。この使用量が0.01重量部未満では、前記の極性基を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルのグラフト反応性が低下して、十分な変性効果が得られず、一方、30重量部を超えて使用すると、変性後の樹脂の柔軟性が損なわれたり、加工時の流動性が低下することがある。

【0020】芳香族ビニル化合物と極性基を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルとの使用量の比は特に限定されるものではないが、好ましい比率としては、「芳香族ビニル化合物：前記のエステル」として、2:1~1:3の範囲、より好ましくは1:1~1:2であることが望ましい。付加的に使用する脂肪族アルコールの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルの使用量は、相溶化効果と反応性・未反応物残留等とのバランスを考慮してエチレン系樹脂100重量部に対して0.1~20重量部とするのが好ましい。脂肪族アルコールの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルと極性基を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルの配合比は特に限定されないが、通常2:1~1:3の範囲とするのが好ましい。また、エチレン系樹脂及びラジカル発生剤以外のグラフト反応性成分(以下、これらをまとめて「変性剤」と記す)の合計配合量はエチレン系樹脂100重量部に対し、0.2~30重量部とするのが好ましい。

(5)

7

## 【0021】(4) 変性エチレン系樹脂の製造

本発明方法においては、溶融混練により変性エチレン系樹脂を製造する。この溶融混練は二軸押出機を使用して行うのが好ましい。この場合の溶融混練時間は通常0.01～10分、好ましくは0.1～5分である。溶融混練の温度は、用いるエチレン系樹脂の混練を行うための一般的な温度でよいが、本発明の効果を更に確実に得るために、樹脂温度が180℃を超えないように実施することが望ましい。ここで樹脂温度は、混練機のシリンダー温度の他に、剪断発熱によっても影響を受ける。剪断発熱による温度の上昇は、使用するエチレン系樹脂の流動性（メルトフローレート）や、用いるスクリューの形状にもよるが、通常の条件であれば0～40℃程度であるので、シリンダー温度としては樹脂の融点以上で前述の要素を考慮して設定すればよく、一般には120～150℃の範囲が用いられる。

【0022】また、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル類は一般に解重合を起こしやすいため、樹脂温度が高くなるとグラフトに関与しない単独重合体の分子量が低くなり、成形後のブリード等の問題を起こすことがあり、またポリアルキレンオキサイド残基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルを用いる場合は、このポリアルキレンオキサイド残基が熱劣化しやすいので、これらの点も考慮して温度を設定する必要がある。混練機の樹脂投入部から樹脂溶融・可塑化部（ニーディング部）に至る前に樹脂の可塑化が起こらないようこの部分の温度を低めに設定すると、フィッシュアイの生成を抑制することができるので好ましい。これは、極性の高い单量体や高粘度の单量体を用いた場合、エチレン系樹脂の可塑化の部位を一定にして、混練機内でのこれらの单量体とエチレン系樹脂との相分離を防止することにより、フィッシュアイの原因となる单量体の混練機壁面付近での単独重合を防止できるためと考えられる。

【0023】変性剤とラジカル発生剤のエチレン系樹脂への添加方法は、特に限定されるものではないが、反応性の向上とフィッシュアイの生成抑制のためには、エチレン系樹脂の可塑化と同時にグラフト反応が起こるような添加方法が望ましく、このためには変性剤とラジカル発生剤をエチレン系樹脂と予めドライブレンドしておいて、混練機中で一括して混練する方法が最も好ましい。またドライブレンドの際に混合が均一にされているほどフィッシュアイの生成を抑えることができるので、使用するエチレン系樹脂は表面積の大きい粉末状や細粒状のものを用いるのがよい。なお、混練時の粘度調節や反応効率向上を目的としてキシレン等の有機溶剤を、エチレン系樹脂100重量部に対して、例えば0.1～5重量部程度添加してもよいし、これに変性剤を溶解して加えてもよい。また未反応物や添加した溶剤等を除去し、樹脂等の酸素による劣化を防ぐために、混練機の内部を10～1500Pa程度の減圧にしてもよい。混練機内を

8

減圧にする方法としては、シリンダーにベント口として開口部を1～3個程度設置し、この部分に真空ポンプ等を接続することによる方法が最も一般的である。ベント口は溶融・可塑化部以降に設置するのが好ましい。

## 【0024】(5) 任意成分・樹脂組成物

本発明方法においては、変性エチレン系樹脂は、上述の通り、エチレン系樹脂、極性基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル、及び芳香族ビニル化合物を特定ラジカル発生剤の存在下で溶融混練することによって製造される。このようにして得られた変性エチレン系樹脂には、本発明の目的・効果を損なわない範囲で、他の成分を含有してもよい。また、この変性エチレン系樹脂は、他の基材樹脂に配合して、樹脂組成物として用いることもできる。このような基材樹脂としては、混和性の点から、前記したようなエチレン系樹脂が好適に用いられる。このように樹脂組成物として用いる場合、その目的に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、帶電防止剤、防霧剤、防曇剤、中和剤、分散剤、保温剤、造核材、難燃剤、滑剤、ブロッキング防止剤、20 流動性改良剤、離型剤、充填剤、着色剤等の添加剤を変性のための溶融混練時又は組成物調整時に加えることができる。

## 【0025】(6) 成形方法

本発明方法によって得られる変性エチレン系樹脂は、極性基を含むため、空気中の水分等を吸収しやすく、また、系内に未反応物等が残存している場合もあるので、これらを除去するために成形に先だって乾燥を行うのが好ましい。特に、ポリアルキレンオキサイド残基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルを用いた場合は吸湿が激しく、成形時には水分による発泡などの問題が起りやすい。

【0026】乾燥方法や条件は特に限定されるものではないが、沸点が比較的高い未反応変性剤類を除去するためには、樹脂が溶融しない範囲で、できるだけ高温、具体的には融点から10～20℃位低い温度で行うのが効率的である。また、乾燥機内に不活性ガスを流通させたり、減圧にしたりすると揮発した水分や変性剤を除去に有効であり好ましい。本発明により得られる変性エチレン系樹脂やこれを含む樹脂組成物は、熱可塑性樹脂の成形に通常用いられる成形方法、即ち、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形、熱成形等の各種成形方法を用いて、所望の形状の成形体に成形することができる。この変性エチレン系樹脂は極性基を含有しているので、Tダイ成形、インフレーション成形法で共押出することにより極性樹脂との積層フィルムを製造することができ、また極性基の選択によっては帶電防止性や防曇性などの機能を付与したフィルム等を製造することも可能である。

## 【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて更に具体的に

(6)

9

説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

【0028】(1) 実施例及び比較例

＜実施例1＞低密度ポリエチレン（密度0.919 g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート2.0 g/10分（190℃、21.2N）、以下「LDPE」と略記する）10重量部、メタクリル酸グリジルエステル（和光純薬（株）製 以下「GMA」と略記する）3重量部、ステレンモノマー（和光純薬（株）製 以下「SM」と略記する）3重量部、及び1,1-ジ（t-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン（日本油脂（株）製、商品名「パーへキサ3M」、以下「パーへキサ3M」と略記する）0.1重量部をドライブレンドした後、二軸押出機（日本製鋼所製「TEX-30」）にて、溶融・可塑部直前までのシリンダー温度を30℃、それ以降のシリンダー温度を130℃に設定し、回転数250 rpm、吐出量10 kg/時間の条件にて減圧下で混練して変性化反応を行い、変性エチレン系樹脂ペレットを製造した。得られたペレットは、箱形乾燥機中で窒素流通下105℃で6時間乾燥して、変性エチレン系樹脂-1を得た。

【0029】＜実施例2＞ラジカル発生剤をパーへキサ3Mから1,1-ジ（t-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン（日本油脂（株）製、商品名「パーへキサC」、以下「パーへキサC」と略記する）に変更したこと以外は実施例1と同様にして、変性エチレン系樹脂-2を製造した。

【0030】＜実施例3＞GMAをポリエチレンオキシド（重合度5）残基を持つメタクリレート（日本油脂（株）製、商品名「ブレンマーPME200」、以下「PME200」と略記する）3重量部とセチル基を有するメタクリレート（日本油脂（株）製、商品名「ブレンマーCMA」、以下「CMA」と略記する）3重量部とに変更したこと以外は実施例1と同様にして、変性エチレン系樹脂-3を製造した。

【0031】＜実施例4＞ラジカル発生剤をパーへキサCに変更したこと以外は実施例3と同様にして変性エチレン系樹脂-4を製造した。

【0032】＜比較例1＞ラジカル発生剤をパーへキサ3Mから、1,3-ビス（t-ブチルパーオキシイソブロピル）ベンゼン（化薬アクゾ（株）製、商品名「パーカドックス14」、以下「パーカドックス14」と略記

10

する）に変更したこと以外は実施例1と同様にして、変性エチレン系樹脂-5を製造した。

【0033】＜比較例2＞ラジカル発生剤をパーへキサ3Mから、t-ブチルパーオキシベンゾエート（日本油脂（株）製、商品名「パー-ブチルZ」、以下「パー-ブチルZ」と略記する）に変更したこと以外は実施例1と同様にして変性エチレン系樹脂-6を製造した。

【0034】＜比較例3＞ラジカル発生剤をパーへキサ3Mから、パー-カドックス14に変更したこと以外は実施例3と同様にして変性エチレン系樹脂-7を製造した。

【0035】＜比較例4＞ラジカル発生剤をパーへキサ3Mから、パー-ブチルZに変更したこと以外は実施例3と同様にして変性エチレン系樹脂-8を製造した。

【0036】＜比較例5＞ステレンモノマーを用いなかったこと以外は実施例3と同様にして変性エチレン系樹脂-9を製造した。

【0037】(2) 評価方法

＜変性エチレン系樹脂の変性剤付加量＞変性エチレン系樹脂中の変性剤付加量は、得られた変性エチレン系樹脂0.5 gを120℃で50ミリリットルのキシレンに溶解し、このキシレン溶液をメタノール400ミリリットル中に注いで得られる沈殿物（精製樹脂）をプレス成形して得られたフィルムの赤外線吸収スペクトルにおける1725 cm<sup>-1</sup>付近のカルボニル基の吸収強度から、別途作成した検量線を用いて求めた。

【0038】＜メルトフローレート（MFR）＞JIS K6760に従って、株式会社東洋精機製作所製メルトイントデクサを用いて温度190℃、荷重21.2N（2.16 kgf）にて測定した。

＜成形性及びフィルム外観の評価＞インフレーション成形によって製造した厚さ約0.05 mmのフィルムを用いて以下の評価を実施した。結果は表1に併せて示す。

- 1) フィッシュアイ：フィルムの10 cm × 10 cm中に存在するフィッシュアイの数を測定した。
- 2) ヘイズ：JISK7105に従って測定した。

【0039】(3) 評価結果

評価結果を表1に、また用いたラジカル発生剤の特性データを表2にそれぞれ示す。

【0040】

【表1】

(7)

11

12

表1

	変性エチレン系 樹脂No	配合 (重量部)					シリカ PO種類	設定温度	最高樹脂 温度	付加量 mol%	MFR g/10min	フィッシュアイ 個/100cm <sup>2</sup>	ヘイズ (%)
		GMA	PME200	CMA	SM	付加量 mol%							
実施例-1	1	3			3	PH3M	0.1	130	168	0.153	1.78	48	4.0
実施例-2	2	3			↓	PHC	0.1	130	166	0.115	2.08	25	3.9
実施例-3	3		3	3	↓	PH3M	0.1	130	165	0.141	2.76	116	3.2
実施例-4	4		3	3	↓	PHC	0.1	130	164	0.115	2.65	52	4.7
比較例-1	5	3			↓	PK14	0.1	130	172	0.088	1.69	32	18.5
比較例-2	6	3			↓	PBZ	0.1	130	174	0.128	1.36	384	13.1
比較例-3	7		3	3	↓	PK14	0.1	130	166	0.099	2.68	200	11.5
比較例-4	8		3	3	↓	PBZ	0.1	130	170	0.136	1.67	305	25.1
比較例-5	9		3	3	0	PH3M	0.1	130	163	*	2.89	824	17.7

【0041】

【表2】

表2

	水素引き 抜き能	1分間 半減期温度
PH3M	パーキサ3M	22
PHC	パーキサC	24
PK14	パーカトックス14	55
PBZ	パーブチルZ	38.5
		149
		153.8
		183
		166.8

【0042】&lt;結果の評価&gt;上記実施例及び比較例から以下の諸点が判明した。

(1) 本願発明方法のラジカル発生剤であるPH3Mから範囲外のラジカル発生剤であるPK14に変更した場合(実施例1→比較例1、実施例3→比較例3)は、フィッシュアイはほぼ同レベルに維持されるが、変性剤の付加量が大きく減少し、またヘイズも悪化する。

(2) 同様に、本願の範囲内のPHCを範囲外のPBZ

に変更した場合(実施例2→比較例2、実施例4→比較例4)は、変性剤の付加量は同程度であるが、フィッシュアイが著しく悪化し、やはりヘイズが悪化する。

(3) 芳香族ビニル単量体を用いない場合(実施例3→比較例5)は、フィッシュアイが極めて劣るものしか得られないだけでなく、グラフト効率が低下して、単独重合体が多く生成しているため、変性率も測定できなかった。

【0043】

【発明の効果】特定の構造を持つラジカル発生剤を用いてエチレン樹脂をグラフト変性する本発明方法を用いることにより、十分なグラフト量を得て、極性基を効率的にエチレン系重合体に導入できると同時に、基材であるエチレン系樹脂の架橋反応も抑制してフィッシュアイが少なく、外観に優れた変性エチレン系樹脂が製造可能となった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 7

識別記号

C 08 F 212:02)

F I

テ-マコ-ド(参考)

C 08 F 212:02)